

· 药学基础 ·

3种大黄饮片的水分吸附及热力学特性分析

王子千¹, 罗晓健¹, 钟荣生¹, 宋小玲², 谌瑞林¹, 饶小勇^{1*}, 何雁^{1*}

(1. 江西中医药大学, 南昌 330004; 2. 南昌大学第一附属医院, 南昌 330006)

[摘要] 目的:考察生大黄、酒大黄及大黄炭的水分吸附和热力学特性,为其干燥和储存提供指导。方法:通过静态称重法测定生大黄、酒大黄及大黄炭在25,35,45℃下的吸附等温线,采用7种常用的水分吸附模型拟合试验数据,确定最佳模型,研究3种饮片的吸附热力学参数。结果:生大黄、酒大黄与大黄炭的吸附最佳模型均为GAB模型,在25,35,45℃条件下大黄炭的绝对安全含水量分别为7.43%,6.79%,6.20%;酒大黄分别为8.68%,8.17%,7.03%;生大黄分别为9.88%,9.36%,7.77%;相对安全含水量大黄炭分别为9.46%,8.63%,8.21%;酒大黄分别为11.49%,11.03%,9.74%;生大黄分别为13.49%,12.66%,11.14%。3种饮片净等量吸附热(Q_{st})和微分熵(S_d)都随着平衡含水量的升高而降低, Q_{st} 和 S_d 符合熵-焓互补理论,生大黄、酒大黄、大黄炭的等速温度分别为386.66,391.15,394.34 K(单位换算为1 K=-272.15℃),吉布斯自由能分别为0.372 2,0.406 0,0.372 2 kJ·mol⁻¹,吸附过程都是由焓驱动的非自发过程。结论:3种饮片的平衡含水量,单分子层含水量, Q_{st} 和 S_d 的大小排序均为生大黄>酒大黄>大黄炭,饮片吸湿能力排序为生大黄>酒大黄>大黄炭,炒炙方法明显影响3种大黄饮片的吸湿性与热力学性质,造成这种差异的原因可能是炒炙的温度较高致使生大黄中的吸湿性强的基团减少,疏水性强的物质增加,以及饮片质构的变化。通过对3种大黄饮片水分吸附特性的研究,可为其储存条件和干燥工艺等方面的选择提供参考。

[关键词] 饮片;生大黄;酒大黄;大黄炭;吸附等温线;热力学性质;净等量吸附热

[中图分类号] R22;R943.1;R28;O414 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2020)21-0181-07

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20201748

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20200602.1818.002.html>

[网络出版日期] 2020-6-3 10:22

Analysis of Water Adsorption and Thermodynamic Properties of Three Rhei Radix et Rhizoma Decoction Pieces

WANG Zi-qian¹, LUO Xiao-jian¹, ZHONG Rong-sheng¹, SONG Xiao-ling²,
CHEN Rui-lin¹, RAO Xiao-yong^{1*}, HE Yan^{1*}

(1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China;

2. The First Affiliated Hospital of Nanchang University, Nanchang 330006, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the moisture adsorption and thermodynamic characteristics of raw products, wine-processed products and fried charcoal products of Rhei Radix et Rhizoma, in order to guide their drying and storage. **Method:** Static isotherm weighing method was used to determine the adsorption isotherm curves of three Rhei Radix et Rhizoma decoction pieces at 25, 35, 45 °C, and the test data were fitted with 7 commonly used water adsorption models to determine the best model for studying the adsorption thermodynamic parameters of these decoction pieces. **Result:** The best adsorption models of these three decoction pieces were all GAB model. At 25, 35, 45 °C, the absolute safe moisture content of fried charcoal products was 7.43%,

[收稿日期] 20200304(027)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81960715);江西省卫生计生委中医药科研项目(2017A309)

[第一作者] 王子千, 硕士, 从事药物制剂研究, E-mail: 1176878323@qq.com

[通信作者] * 饶小勇, 副教授, 硕士生导师, 从事中药固体制剂研究, Tel: 0791-87119662, E-mail: rxy1014@163.com;

* 何雁, 教授, 硕士生导师, 从事数学建模在药物制剂中应用研究, Tel: 0791-7119619, E-mail: 274667818@qq.com

6.79% and 6.20%, of wine-processed products was 8.68%, 8.17% and 7.03%, of raw products was 9.88%, 9.36% and 7.77%, respectively. At 25, 35, 45 °C, the relative safe moisture content of fried charcoal products was 9.46%, 8.63% and 8.21%, of wine-processed products was 11.49%, 11.03% and 9.74%, of raw products was 13.49%, 12.66% and 11.14%, respectively. The net equivalent heat of adsorption (Q_{st}) and differential entropy (S_d) of these three kinds of decoction pieces all decreased with the increase of equilibrium moisture content, Q_{st} and S_d were in accordance with the entropy-enthalpy complementary theory. The constant velocity temperatures of raw products, wine-processed products and fried charcoal products of Rhei Radix et Rhizoma were 386.66, 391.15, 394.34 K (unit conversion of 1 K=-272.15 °C), their Gibbs free energies were 0.372 2, 0.406 0, 0.372 2 kJ·mol⁻¹, respectively. Their adsorption processes were an unspontaneous process driven by enthalpy. **Conclusion:** The orders of equilibrium moisture content, monomolecular layer moisture content, Q_{st} and S_d of three Rhei Radix et Rhizoma decoction pieces are all raw products>wine-processed products>fried charcoal products. The moisture absorption capacity of the decoction pieces is ranked as raw products>wine-processed products>fried charcoal products. The frying and roasting process significantly affects the hygroscopicity and thermodynamic properties of the three decoction pieces, the reason for this difference may be that the high temperature of the stir-frying results in the decrease of the hygroscopic groups and the increase of the hydrophobic materials in raw products, and the change in the texture of the decoction pieces. The research on the water adsorption characteristics of three Rhei Radix et Rhizoma decoction pieces can provide reference for selecting their storage conditions and drying process.

[Key words] decoction pieces; raw products of Rhei Radix et Rhizoma; wine-processed products of Rhei Radix et Rhizoma; fried charcoal products of Rhei Radix et Rhizoma; adsorption isotherm curve; thermodynamic properties; net equivalent heat of adsorption

水分是影响饮片储存稳定性的关键因素之一。影响饮片吸湿性的主要因素有3个:①占饮片总质量大部分的细胞组织主要由纤维素、半纤维素、木质素组成,其含有大量可与水形成氢键的羟基、羰基等基团,是饮片吸湿的活性部位,基团数量的多少决定吸湿性的大小。②炮制方法和辅料,如对药材切制和干燥可显著增加饮片的吸湿表面积,通过炒、炙、蒸、煮等炮制方法改变饮片的药效成分,蜜、酒、醋、盐等辅料沉积于饮片,均可显著影响饮片的吸湿性。③饮片的包装方法和材料,以及环境条件,如南方夏天高温、高湿等。以上因素给饮片的安全储存带来很大挑战,是饮片生产中尚未很好解决的难题,给饮片质量、用药安全和企业经济效益造成了较严重的不良影响。

掌握饮片的水分吸附特性是解决上述问题的重要前提。水分吸附等温线是指饮片平衡含水量(X_e)与其水分活度(A_w)的关系曲线,通过吸附等温线计算出热力学参数,了解饮片的吸湿特性和机制,对于预测储存期间药材、饮片的水分变化、干燥终点,选择储存条件和包装等具有指导意义^[1]。近年来,已有学者对中药饮片、中药制剂的吸湿特性进行了研究。郑龙金等^[2]通过测定黄芩饮片在不同

温度下的水分解吸等温线,采用常见的GAB等模型对吸湿和解吸等温线进行拟合,证明GAB模型能够很好拟合试验数据,并建议了黄芩绝对安全含水量与相对安全含水量,给黄芩饮片的干燥和贮藏条件确定提供了技术依据。有研究人员采用类似方法考察了甘草饮片和细粉、枸杞子、黄芪的吸湿性特点,为其安全水分的控制及科学贮藏提供了参考^[3-5]。目前,关于中药饮片吸湿性研究主要涉及生饮片,熟制饮片的吸湿特点尚未见报道。基于此,本研究选择生大黄、酒大黄、大黄炭为研究材料,绘制不同温度下大黄饮片的水分吸附等温线,采用7种模型拟合实验数据,确定大黄饮片水分吸附等温线的最适模型及其热力学性质,探索炮制方法对饮片吸湿性的影响,为选择大黄饮片的干燥工艺和储存条件选择提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器 FD-1C-80型真空冷冻干燥机(上海豫明仪器有限公司),DZF-6050型真空干燥箱和F-GZX101-3BS-II电热恒温鼓风干燥箱(上海新苗医疗器械制造有限公司),DHS-500型恒温恒湿培养箱(北京中科环试仪器有限公司),CYJ900型电磁炒

药机(北京瑞泰佳和科技有限公司)。

1.2 药材与试剂 大黄饮片(江西江中中药饮片有限公司,批号190701,产地甘肃),经过江西中医药大学刘勇教授鉴定为蓼科植物掌叶大黄 *Rheum palmatum* 的干燥根和根茎,符合2015年版《中国药典》(一部)的相关规定;绍兴花雕王(浙江越景绍兴酒有限公司,批号110822),麝香草酚(国药集团化学试剂有限公司,批号20150428),水为纯化水,试剂均为分析纯。

1.3 方法

1.3.1 样品制备 取大黄药材,除去杂质,大小分档,洗净,润透,切4 mm厚片,60 °C干燥,得生大黄。取生大黄,照酒炙法^[6]炒干(130 °C)至颜色稍加深,得酒大黄;每100 kg大黄,用黄酒10~20 kg。取生大黄,照炒炭法^[6]炒(200 °C)至表面焦黑色、内部焦褐色时,取出,得大黄炭。挑选大小、厚薄均匀的生大黄、酒大黄、大黄炭饮片,经-80 °C预冻后平铺在托盘上,置真空冷冻干燥机内3 d(温度-90 °C,真空度0.05 Pa),得到干燥至恒重的近绝干样品。

1.3.2 吸附数据的采集与等温吸附曲线的绘制 称取近绝干样品2.5 g放入已恒重的称量瓶中,快速置于底部盛有不同过饱和盐溶液的干燥器中。将干燥器置于温度控制在25,35,45 °C(±1 °C)的恒温恒湿箱中,记录近绝干样品与称量瓶总质量,记为 M_1 ;将吸湿平衡后的总质量减去样品首次放入干燥器时的总质量,将该差值记为 M_2 ,定期称量,当前后2次称重相差不超过±0.002 g,认为达到吸湿平衡。每个试验重复3次,取平均值。不同温度下6种饱和盐溶液的 A_w 见表1。对于 $A_w > 0.75$ 的饱和溶液,在干燥器中放置装有麝香草酚0.2 g的聚丙烯管,防止饮片霉变。以 X_c 为纵坐标, A_w 为横坐标,绘制大黄饮片的水分吸附等温线。

表1 不同温度下饱和盐溶液的水分活度

Table 1 Water activities of different saturated salt solutions under different temperatures

饱和盐溶液	25 °C	35 °C	45 °C
CH ₃ COOK	0.213	0.195	0.179
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.334	0.323	0.313
K ₂ CO ₃	0.447	0.440	0.433
NaBr	0.589	0.560	0.535
NaCl	0.772	0.752	0.734
KCl	0.873	0.837	0.806

1.3.3 吸附模型及数据拟合 采用GAB^[7], BET^[8], Henderson^[9], Smith^[10], Oswin^[11], Halsey^[12], Peleg^[13]

共7个数学模型拟合吸湿数据,方程依次为 $X_c = m_0 C k A_w / [(1 - k A_w)(1 - k A_w + k C A_w)]$, $X_c = m_0 C A_w / \{ (1 - A_w) [1 + (C - 1) A_w] \}$, $X_c = [-\ln(1 - A_w) / A]^{1/B}$, $X_c = A - B [\ln(1 - A_w)]$, $X_c = A [A_w / (1 - A_w)]^B$, $X_c = (-A / \ln A_w)^{1/B}$, $X_c = m_1 A_w^{n_1} + m_2 A_w^{n_2}$ 。式中 m_0 为单分子层含水量, C 和 k 为模型能量参数, m_1, m_2, n_1, n_2, A 和 B 为模型参数。评价模型拟合优劣常用残差平方和(RSS),决定系数(R^2)和Akaike信息量准则(AIC)表示,三者计算公式分别为 $RSS = \sum_{i=1}^n (x_i - x_i')^2$, $R^2 = \sum_{i=1}^n (x_i' - \bar{x})^2 / \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$, $AIC = 2p + n \ln(RSS/n)$ 式中 p 为模型参数包含的个数, x_i 为实验值, x_i' 为预测值, \bar{x} 为实验值的平均值, n 为实验值个数。 RSS 越小,说明模型的误差越小, R^2 越接近1,说明模型的替代性越好,AIC值越小,说明模型需要的自由参数越少,模型的简洁性越高。

1.3.4 热力学性质的确定^[1] 净等量吸附热(Q_{st})反映水蒸气分子与饮片表面结合作用力的大小,通过 Q_{st} 求出饮片干燥过程中克服分子间范德华力需要的能量,可由克拉伯龙-克劳修斯方程推导出 $Q_{st} = -R \{ (d \ln A_w) / [d(1/T)] \}$ 计算可得^[2]。微分熵(S_d ,单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)是指饮片在一定 X_c 时,吸附少量水分子所引起体系混乱程度变化的大小,反映出在饮片水分吸附的不同阶段,饮片表面与水分子作用的位点数量的变化,由公式 $\ln A_w = -Q_{st} / RT + S_d / R$ 计算,式中 T 为绝对温度(K), R 为气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

1.3.5 熵-焓互补理论 熵-焓互补理论可用于评价饮片表面吸附水分子过程中所发生的物理化学现象,在相同 X_c 条件下, Q_{st} 与 S_d 存在线性关系,可用公式 $Q_{st} = T_\beta S_d + \Delta G_\beta$ 表示,计算出 T_β 和 ΔG_β 。 T_β 为等速温度,指吸附过程中所有反应以相同速度进行时的温度(K), ΔG_β 是温度为 T_β 时的吉布斯自由能,用于确定自发反应($\Delta G < 0$)或非自发反应($\Delta G > 0$)。关于熵-焓互补理论的检验方法,可以用 T_β 与调和平均温度(T_{hm})进行比较。 T_{hm} 计算公式为 $T_{hm} = n / \sum_{i=1}^n (1/T_i)$,

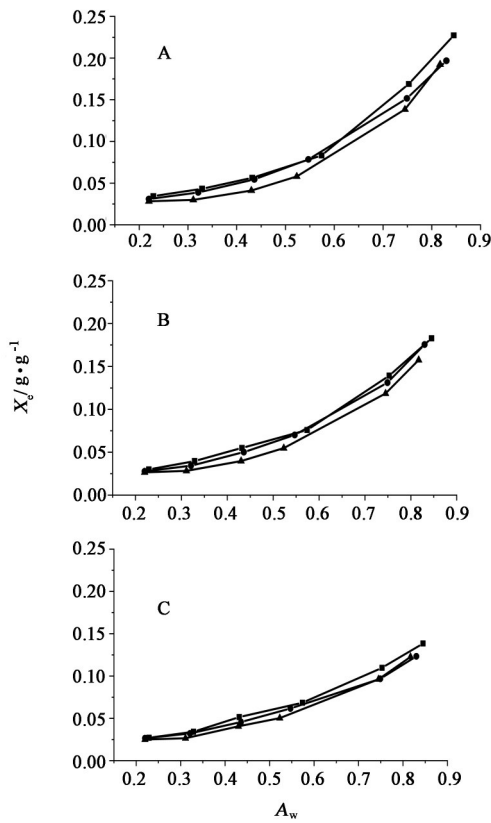
其中 n 为等温线数目。只有在 $T_\beta \neq T_{hm}$ 时才存在熵-焓互补。若 $T_\beta > T_{hm}$ 则吸附过程由焓驱动,而 $T_\beta < T_{hm}$ 则吸附过程由熵控制。

1.4 数据处理 采用Origin 2019软件绘制3种大黄饮片吸附等温线,采用SPSS 19.0软件求解上述模型中的参数。

2 结果

2.1 大黄饮片的吸附等温线 在25,35,45 °C时,生大黄、酒大黄、大黄炭的吸附等温线见图1,2。根

据国际理论和应用化学联合会规定的分类方法^[14],三者的吸附等温线均属于Ⅲ类,但随着炮制温度的升高,曲线线形有改变趋势。同一温度下三者的 X_c 均随 A_w 增加而增加,并且 X_c 在低 A_w 区间时上升缓慢,在当 $A_w > 0.6$ 时,3种饮片的 X_c 明显增大,且差别显著,呈现生大黄>酒大黄>大黄炭,说明炒炭、酒炙明显改变了生大黄的吸湿行为。由图1可知,同种饮片 X_c 随着 A_w 的增加而增大,且温度较高时的 X_c 小于温度较低时,这是因为水分子在较高温时可从环境得到更多的能量,更容易摆脱结合位点。由图2可知,不同饮片在相同 A_w 和相同温度时, X_c 随着饮片炙、炒温度的升高而降低,即排序为生大黄>酒大黄>大黄炭。

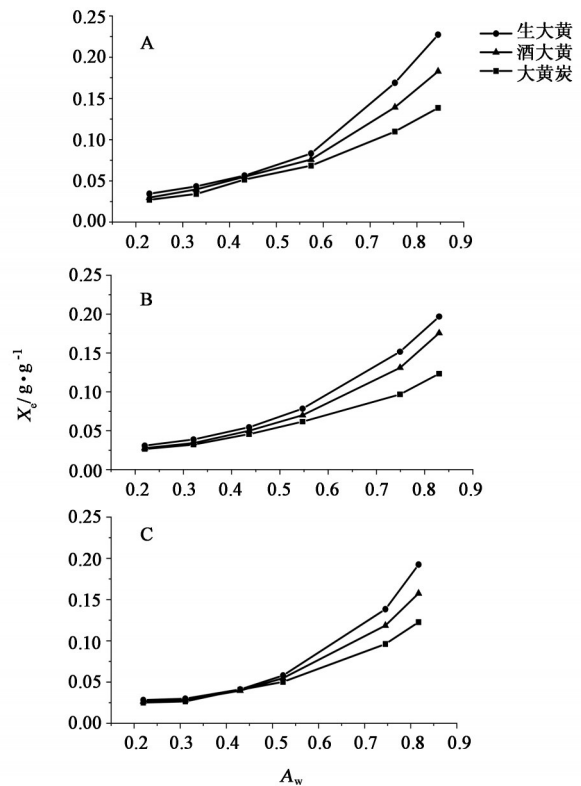


A. 生大黄; B. 酒大黄; C. 大黄炭

图1 3种大黄饮片在不同温度下的吸湿等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm curves of three Rhei Radix et Rhizoma decoction pieces at different temperatures

2.2 吸附等温线的模型拟合及评价 采用7种数学模型拟合实验数据,得各模型参数见表2。结果表明7种模型的 R^2 ,RSS无明显差异,但是GAB模型的AIC值最小。通过比较其他模型的实验值与预测值,进一步验证了GAB拟合精度最好,见图3。说明GAB模型为描述生大黄、酒大黄和大黄炭水分



A. 25 °C; B. 35 °C; C. 45 °C

图2 3种大黄饮片在相同温度下的吸湿等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm curves of three Rhei Radix et Rhizoma decoction pieces at the same temperature

吸附特性的最适模型。GAB模型中 m_0 代表被活性基团所束缚的单分子层含水量,为饮片保持稳定的最大含水量。由表3可知, m_0 随着温度的升高而降低,原因是水分子的动能随着温度的升高而增大,导致水分子容易从饮片表面逃逸,在黄芩饮片、甘草饮片也有相同趋势^[2-3],说明大黄饮片贮藏在同一相对湿度环境中,低温条件下其吸附的水分更多。在同一温度下, m_0 大小排序为生大黄>酒大黄>大黄炭,提示生大黄经过酒炙、炒炭后明显减少了能吸附水分的活性部位。

水分是微生物生长繁殖的必要条件之一。当 A_w 为0.70时,霉菌、酵母、细菌的生长受到强烈抑制;在 $A_w < 0.65$ 时,微生物的繁殖完全被抑制;在 $A_w < 0.60$ 时,大部分微生物都不能生存。把饮片 A_w 为0.60时所对应的水分称为绝对安全含水量, A_w 为0.70时所对应的水分为相对安全含水量^[15]。根据3种大黄饮片的GAB模型,计算在25,35,45 °C条件下,大黄炭的绝对安全含水量分别为7.43%,6.79%,6.20%,酒大黄的该参数分别为8.68%,8.17%,7.03%,生大黄的该参数分别为9.88%,9.36%,7.77%;大黄炭的相对安全含水量分别为9.46%,

表2 3种大黄饮片的拟合模型评价指标

Table 2 Evaluation indexes of fitting models of three Rhei Radix et Rhizoma decoction pieces

模型	参数	生大黄			酒大黄			大黄炭		
		25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
GAB	R^2	0.994 1	0.998 3	0.996 2	0.997 0	0.999 4	0.996 4	0.998 2	0.998 3	0.997 1
	RSS	1.8×10^{-4}	5.3×10^{-5}	9.4×10^{-5}	5.3×10^{-5}	1.9×10^{-5}	5.6×10^{-5}	1.8×10^{-5}	1.3×10^{-5}	2.2×10^{-5}
	AIC	-71.409 9	-82.586 7	-77.468 1	-82.604 7	-91.997 6	-82.134 2	-92.326 2	-95.347 8	-90.708 9
BET	R^2	0.993 6	0.995 4	0.998 5	0.991 5	0.996 8	0.998 4	0.983 2	0.990 1	0.997 3
	RSS	6.0×10^{-4}	3.4×10^{-4}	9.4×10^{-5}	5.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	7.2×10^{-5}	6.8×10^{-4}	3.2×10^{-4}	8.1×10^{-5}
	AIC	-40.501 6	-43.946 5	-51.621 4	-41.057 9	-47.653 0	-53.244 0	-39.772 5	-44.305 7	-52.514 9
Henderson	R^2	0.997 3	0.998 8	0.996 0	0.998 7	0.998 9	0.996 9	0.999 5	0.999 3	0.997 9
	RSS	2.5×10^{-4}	8.5×10^{-5}	2.5×10^{-4}	8.2×10^{-5}	6.3×10^{-5}	1.4×10^{-4}	2.0×10^{-5}	2.1×10^{-5}	6.2×10^{-5}
	AIC	-43.676 3	-50.250 5	-43.667 2	-50.486 1	-51.996 8	-47.176 8	-58.885 2	-58.621 4	-52.175 2
Smith	R^2	0.995 9	0.998 3	0.990 6	0.998 7	0.998 3	0.994 7	0.999 4	0.999 7	0.998 3
	RSS	3.8×10^{-4}	1.3×10^{-4}	5.9×10^{-4}	8.3×10^{-5}	9.6×10^{-5}	2.4×10^{-4}	2.5×10^{-5}	1.0×10^{-5}	5.2×10^{-5}
	AIC	-43.246 8	-49.803 3	-40.574 0	-52.372 1	-51.530 1	-46.109 4	-59.627 3	-65.303 9	-55.191 1
Oswin	R^2	0.997 3	0.998 7	0.998 5	0.998 3	0.999 5	0.998 8	0.997 9	0.999 3	0.999 3
	RSS	2.5×10^{-4}	9.6×10^{-5}	9.6×10^{-5}	1.1×10^{-4}	2.8×10^{-5}	5.6×10^{-5}	8.4×10^{-5}	2.3×10^{-5}	2.2×10^{-5}
	AIC	-45.741 8	-51.533 8	-51.514 2	-50.652 5	-58.797 9	-54.788 8	-52.341 4	-60.064 2	-60.316 3
Halsey	R^2	0.995 5	0.996 8	0.998 8	0.996 0	0.998 1	0.998 7	0.995 0	0.997 5	0.998 7
	RSS	4.2×10^{-4}	2.3×10^{-5}	7.5×10^{-5}	2.6×10^{-4}	1.1×10^{-4}	6.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}	7.9×10^{-5}	3.8×10^{-5}
	AIC	-42.604 2	-46.220 7	-53.000 2	-45.600 7	-50.688 6	-54.329 1	-46.999 9	-52.640 0	-57.018 8
Peleg	R^2	0.990 7	0.999 9	0.999 8	0.999 7	0.988 7	0.999 8	0.996 2	0.994 7	0.989 5
	RSS	8.7×10^{-4}	6.6×10^{-5}	1.2×10^{-5}	2.0×10^{-5}	6.5×10^{-4}	1.0×10^{-5}	1.5×10^{-4}	1.7×10^{-4}	3.1×10^{-4}
	AIC	-34.293 8	-77.431 4	-60.127 9	-56.976 3	-36.052 7	-61.384 3	-44.674 8	-43.998 4	-40.402 4

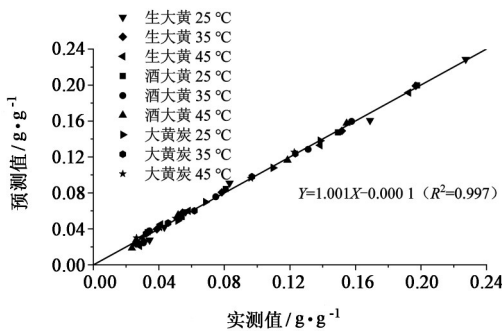


图3 3种大黄饮片平衡含水量实验值与GAB模型预测值的比较
Fig. 3 Comparison between experimental value and predicted value of GAB model of equilibrium moisture content of three Rhei Radix et Rhizoma decoction pieces

8.63%, 8.21%, 酒大黄的该参数分别为 11.49%, 11.03%, 9.74%, 生大黄的该参数分别为 13.49%, 12.66%, 11.14%。

2.3 Q_{st} 和 S_d Q_{st} 表示在一定温度和 A_w 条件下, 饮片中的水分蒸发热超出纯水汽化潜热的部分, 是设计脱水设备的基础参数。根据 GAB 模型可获得 25~45 °C 时生大黄、酒大黄、大黄炭的 X_c , 计算在任

何给定的含水量时的 Q_{st} , 见图 4。

在图 4(a) 中, 3 种大黄饮片在低 X_c 时均有较高的 Q_{st} , 并随着 X_c 升高而快速下降, 大黄炭、酒大黄、生大黄的 X_c 分别达到 0.13, 0.17, 0.20 $g \cdot g^{-1}$ 后, Q_{st} 逐渐趋于 0, 表明此时的蒸发热与纯水汽化潜热几乎相同。原因是在低 X_c 时, 吸附在活性位点的水分子形成单分子层水, 而移除此部分水所需的能量较高。随着 X_c 的增加, 活性位点数量减少, 水分吸附形成多分子层, 导致 Q_{st} 降低。对于生大黄, 在干燥过程中单位水分移除所需的能量在不断变化, 在生产工艺后期, 可在保证饮片质量的前提下, 适当提高温度, 维持单位水分的蒸发速率, 从而提高生产效率。而对于大黄炭、酒大黄, 应按照炒炭、酒炙的特殊工艺要求进行生产。在同一 X_c 下, 3 种饮片的最大 Q_{st} 大小排序为 大黄炭 < 酒大黄 < 生大黄。在图 4(b) 中, S_d 同样与 X_c 有着显著的关系, 其变化趋势与 Q_{st} 一致。 S_d 能够反映吸附过程中水分吸附位点数量的变化, 随着 X_c 的升高, 饮片表面的吸附位点会

表3 3种大黄饮片的GAB模型参数

Table 3 GAB model parameters of three Rhei Radix et Rhizoma decoction pieces

参数	生大黄			酒大黄			大黄炭		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
m_0	0.067 3	0.064 6	0.039 4	0.058 0	0.049 0	0.036 3	0.056 0	0.042 0	0.032 5
C	1.912 6	2.005 0	2.612 2	2.458 9	2.665 9	3.181 9	2.733 0	4.161 0	4.598 2
k	0.888 1	0.874 2	0.995 3	0.860 3	0.906 5	0.965 6	0.780 0	0.835 0	0.922 6

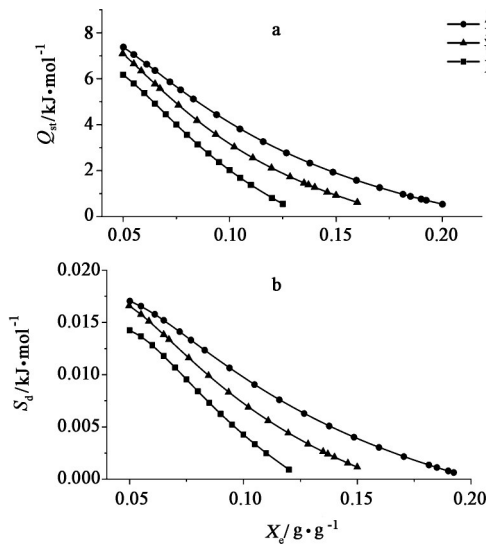


图4 3种大黄饮片净等量吸附热(a),微分熵(b)与平衡含水量的相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis of net equivalent heat of adsorption (a), differential entropy (b) and equilibrium moisture content of three Rhei Radix et Rhizoma decoction pieces

显著减少,最终趋于0。在同一 X_c 下,3种大黄饮片的 S_d 数值排序为大黄炭<酒大黄<生大黄,说明三者的吸附位点数量依次增加。

2.4 熵-焓互补理论 对生大黄、酒大黄和大黄炭的 Q_{st} 与 S_d 进行线性回归分析,得三者回归方程分别为 $Q_{st}=394.34S_d+0.372 2 (R^2=0.997 9)$, $Q_{st}=386.79S_d+0.426 1 (R^2=0.997 4)$, $Q_{st}=386.66S_d+0.373 2 (R^2=0.998 5)$ 。说明3种饮片的 Q_{st} 与 S_d 存在一定的线性关系,表明其在水分吸附过程中存在熵-焓互补效应^[1]。按公式计算生大黄、酒大黄、大黄炭的 T_β 分别为386.66, 391.15, 394.34 K (1 K=-272.15 °C), ΔG_β 分别为0.372 2, 0.406 0, 0.372 2 kJ·mol⁻¹, 3种大黄饮片的 $T_{lm}=307.93$ K, 3种大黄饮片的 T_β 均 $>T_{lm}$,且 $\Delta G_\beta>0$,说明3种大黄饮片的水分吸附过程都为焓驱动的非自发过程。

3 讨论

本文研究发现,生大黄、酒大黄、大黄炭在25, 35, 45 °C的水分吸附过程遵循Ⅲ型等温线。同一温

度下, X_c 随 A_w 升高而增加;同一 A_w 下, X_c 随温度升高而减小。GAB模型为描述3种饮片水分吸附特性的最佳模型。 m_0 随着温度的升高而降低。在25~45 °C条件下,生大黄、酒大黄、大黄炭的 m_0 分别为3.94%~6.73%, 3.63%~5.80%, 3.25%~5.60%。根据GAB模型,计算得到25~45 °C条件下大黄炭、酒大黄、生大黄的绝对安全含水量分别为6.20%~7.43%, 7.03%~8.68%, 7.77%~9.88%;三者相对安全含水量分别为8.21%~9.46%, 9.74%~11.49%, 11.14%~13.49%。对密闭包装的饮片来说,在低温下相对安全含水量较高,当环境温度升高,包装内的游离水分增多,易于滋生霉菌等微生物。因此,密闭包装的生大黄、酒大黄宜采用45 °C条件下的相对安全含水量为干燥终点。3种大黄饮片的 Q_{st} 与 S_d 均随 X_c 的增加而降低,水分吸附为焓驱动的非自发过程,这与黄芩饮片的水分吸附性质相同,与甘草饮片的水分吸附性质不同^[2-3]。 X_c, m_0, Q_{st} 和 S_d 的数值大小排序均为生大黄>酒大黄>大黄炭,3种大黄饮片吸湿能力大小为生大黄>酒大黄>大黄炭。

引起3种大黄饮片吸湿性存在差异的原因可能有2个方面:①炒炭、酒炙的温度较高,导致饮片中多种吸湿性强的物质分子发生降解、聚合反应,显著减少其分子中羟基等吸湿基团,这一点可从3种饮片的 S_d 大小得到印证。据报道,3种饮片中疏水性较强的游离蒽醌含量排序为大黄炭>酒大黄>生大黄,而吸湿性强的结合蒽醌、鞣质、多糖含量排序为生大黄>酒大黄>大黄炭^[16-19],生大黄中的多糖在炒炭时,可分解成葡萄糖等单糖化合物,经过脱水产生5-羟甲基糠醛^[20];半纤维素在170~200 °C时发生热降解反应,生成糖醛和某些糖类化合物,继而发生聚合作用生成不溶于水的聚合物、木质素上的羟基酯化、纤维素分子链上羟基间的氢键结合^[21],从而使这些物质从吸湿性转变成疏水性。②大黄炭、酒大黄的饮片外形皱缩、焦化或炭化,在光学显微镜下可见大黄炭的导管极少,呈棕黄色或已炭化,淀粉粒复粒少,少部分炭化,未见木栓细胞^[22],

造成饮片吸湿润胀性下降,不利于形成新的孔隙。在高相对湿度环境中,微毛细管吸附水分作用对于饮片的吸湿非常重要。生大黄由于细胞壁的干缩湿胀性可以形成许多的新孔隙,发挥明显的毛细吸附作用,导致 X_c 快速增高。而酒大黄、大黄炭则由于吸湿润胀性依次下降,吸湿润胀形成的新孔隙少于生大黄,因此毛细吸附作用减弱,炒炙温度越高,此种效果越明显^[23]。

本研究结果表明,炒炙方法会明显影响3种大黄饮片的吸湿性与热力学性质,其主要原因可能是较高的工艺温度减少了饮片的吸湿活性基团数量和干缩湿胀性。说明影响熟制饮片吸湿性的因素比生饮片更为复杂,以后应当结合饮片炮制工艺要求,加强各种饮片的吸湿特点研究,并且借助现代科学技术,阐明其变化机制,为确定其合理的含水量和包装储存方法提供理论依据。

[参考文献]

[1] 程林,罗晓健,韩修林,等.中药饮片水分吸附与解吸附过程的热力学分析[J].中国中药杂志,2016,41(18):3490-3495.
[2] 郑龙金,何雁,张俊鸿,等.黄芩饮片等温吸附与解吸曲线及热力学性质研究[J].中国中药杂志,2016,41(5):830-837.
[3] 黄慧敏,张爱玲,龚明,等.甘草饮片及细粉吸湿特性和热力学性质的研究[J].中药材,2019,42(10):2358-2363.
[4] 刘珈羽,方皓,栗圣榕,等.枸杞子贮藏中平衡含水率变化规律及等温吸附曲线研究[J].食品科技,2018,43(1):43-49.
[5] 孙庆运,王光辉,王德成.黄芪切片真空干燥特性与吸湿特性的研究[J].食品工业科技,2017,38(22):76-81,89.
[6] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[M].北京:中国医药科技出版社,2015:31.
[7] ROCKLAND L B, STEWART G F. Water Activity: Influences on Food Quality[M]. New York: Academic Press, 1981:10.

[8] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. J Am Chem Soc, 1938, 60(2):309-320.
[9] HENDERSON S M. A basic concept of equilibrium moisture[J]. Agric Eng, 1952, 33:29-32.
[10] SMITH S E. The sorption of water vapor by high polymers[J]. J Am Chem Soc, 1947, 69(3):646-651.
[11] OSWIN C R. The kinetics of package life III. The isotherm[J]. J Soc Chem, 2007, 65(12):419-421.
[12] HALSEY G. Physical adsorption on non-uniform surfaces[J]. J Chem Phys, 1948, 16(10):931-937.
[13] PELEG M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms[J]. J Food Process Eng, 1993, 16(1):21-37.
[14] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems[J]. Pure Appl Chem, 1985, 57(4):603-619.
[15] 张志健,李新生.食品防腐保鲜技术[M].北京:科学技术文献出版社,2006:40-41.
[16] 齐华春,刘一星,程万里.高温过热蒸汽处理木材的吸湿解吸特性[J].林业科学,2010,46(11):110-114
[17] 谢明.不同炮制方法大黄中的蒽醌含量比较[J].海峡药学,2014,26(4):80-82.
[18] 李会芳,孙琴,王伽伯,等.大黄炮制后化学组分转移规律研究[J].山西中医学院学报,2011,12(6):14-17.
[19] 滕坤,徐建娜.几种炮制方法对大黄中多糖含量的影响[J].通化师范学院学报,2011,32(2):29-30.
[20] 蔡新杰,徐海星,林世和,等.大黄炒炭后新生物质的分离鉴定和生成变化规律[J].中国医院药学杂志,2018,38(22):2336-2339.
[21] TJEERDSMA B F, MILITZ H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood[J]. Holz Roh-Werkst, 2005, 63(2):102-111.
[22] 龙全江,王晓莉,常成东.大蓟、大黄、石榴皮炭药炮制前后显微比较分析[J].云南中医药学报,1998,22(1):26-28.
[23] 高鑫,周凡,周永东.高温热处理木材吸湿特性[J].林业科学,2019,55(7):119-127.

[责任编辑 刘德文]